

ソーン単板へのMMAプレポリマーの 注入および重合

- モノマーとの比較 -

川上英夫 種田健造

シナノキから挽材した厚さ5mmのソーン単板にMMAプレポリマーを用いて注入および重合をおこない、その材内重合特性と処理単板の吸湿、吸水性などについて調べ、1) プレポリマーをモノマーに混入して用いた場合重合性が著しく高まる、2) 重合による材内発熱はモノマー単独の場合よりも小さい、3) 重合による材膨潤はなく、1~4%の収縮を示す、4) 処理単板のMEEおよびAMEはモノマーに比べ20%ほど低く、ASEも1/3程度である、などの結果を得た。

1. 緒言

単板へのプラスチック注入処理は複合材の面材として利用する見地から重要な課題であり、経済性からも興味深いと思われる。WPC処理においては原料である木材および注入液の種類、重合条件、木材片の大きさや形状などの因子が複雑にからみ、処理材の物性に影響を与えるために明らかでない点が少ない。

筆者らは既報^{1),2)}でロータリー単板の小試片を用い、過酸化水素によるスチレンの重合をおこなって、重合性と処理単板の吸湿、吸水挙動、硬さおよび耐摩耗性について検討したが、今回は厚さ5mmのソーン単板を用い、MMA系について実験をおこなった。

WPCの製造において最も汎用的に用いられているモノマーはMMAであるが、MMAは多少極性を有し、常温で材を浸漬しておいただけでも膨潤を起す³⁾。この傾向は加熱によって助長され、触媒加熱法の重合時における材の膨潤は数%から10%前後に達することもあり⁴⁾、寸法の大きな処理材で割れが発生する場合も少なくない。またこのような木材組織の膨潤は一般にその機械的性質の低下をまねく原因となるものと思われる。

本報では重合時間の短縮、重合による膨潤および材内発熱の抑制などを目的としてプレポリマーに着目し、市販のMMAプレポリマーを用いて単板のWPCを調製し、重合性と処理単板の吸湿、吸水性についてそ

の特性を調べ、モノマーとの比較検討をおこなった。

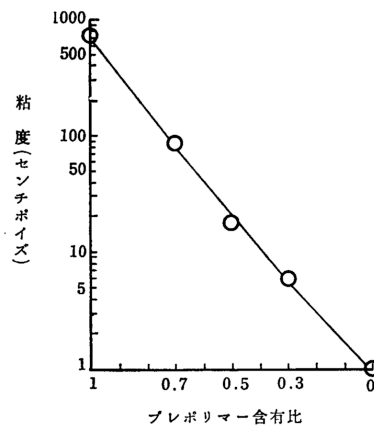
2. 実験方法

2.1 供試単板

道産シナノキの丸太（径級約70cm）から予め厚さ1cmの板材を板目取りで挽材し、人工乾燥後、厚さ（R方向）5mmにプレーナーで両面を鉋削し、巾（T方向）200mm、長さ（L方向）200mmに切断して供試した。

2.2 注入剤

モノマーおよびプレポリマーはそれぞれ三菱レーヨン製のアクリエステルMおよびアクリシラップ105A



第1図 プレポリマー含有比と粘度の関係
(18°C, B型粘度計)

で、工業用をそのまま、溶媒としてはアセトンの試薬1級品を用いた。重合開始剤はすべてBPOを用い、モノマーの場合0.3%、プレポリマー系で0.1%添加した。プレポリマーとして用いたアクリシラップ105Aは粘度720cP(18℃)、重合率37.5%の無色透明な粘稠性の液体で、重合促進剤として少量のアミン類を含み、低温硬化型、低圧成形用であり、主として樹脂板、FRPなどの製造に用いられているものである。これをモノマーで希釈した場合の粘度の対数は第1図に示したようにプレポリマー含有比の減少により直線的に低下する。

2.3 重合

プレポリマー、モノマーおよびアセトンの所定組成比の溶液(第1表)を調製して、排気30分、浸漬2時間の注入スケジュールにより乾燥試片に注入し、3片1組としてアルミ箔で包覆(試片間にアルミ箔をはさむ)し、50または70℃の循環排気式オープン中で所定時間加熱重合をおこなった。

重合後未反応のモノマーを蒸発させ、減圧乾燥して重量増加率、重合率、体積膨潤率などを測定した。

2.4 材内温度の測定

単板で材内発熱を調べるのは適当でないので、別と同じシナノキの35mm(R)×35mm(T)×200mm(L)試片を用い、その中央部に径2mm、深さ25mmの穴をあけ、注入、アルミ箔包覆後、熱電対を挿入して重合時の材内温度を経時的に記録した。

2.5 吸湿、吸水試験

処理単板から第2図のように30mm(T)×60mm

(L)の試験片を4片裁断し、吸湿および吸水用として各2片ずつ供試した。

吸湿は20℃におけるKNO₃飽和水溶液上の相対湿度94%の雰囲気、吸水は20℃の純水中にともて28日間静置して、各々吸湿、吸水量と体積変化を求め、ASE、MEEおよびAWEを次式のように算出した。

ASE (Anti-Swelling Efficiency)

$$= \frac{S_0 - S}{S_0} \times 100 (\%)$$

S₀: 無処理材の吸湿(水)による膨潤率(%)

S: 処理材の吸湿(水)による膨潤率(%)

MEE (Moisture Excluding Efficiency)

$$= \frac{u_0 - u}{u_0} \times 100 (\%)$$

u₀: 無処理材の吸湿率(%)

u: 処理材の吸湿率(%)

AWE (Anti-Water-Absorbing Efficiency)

$$= \frac{u_0 d_0 - u d}{u_0 d_0} \times 100 (\%)$$

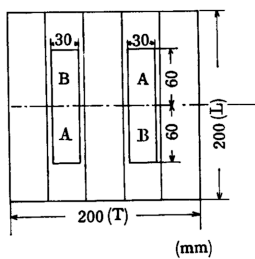
u₀, d₀: 無処理材の吸水率(%)、比重

u, d: 処理材の吸水率(%)、比重

3. 実験結果と考察

3.1 注入性

第1表にプレポリマー、モノマーおよびアセトンの各組成比溶液による処理条件と注入率(絶乾木材重量に対する注入液量の重量%で既報⁴⁾のモノマー率と同じ)を示した。これらの値は試片比重0.47を基準に示したが、モノマーの場合既報⁵⁾のモノマー率とよく一致している。プレポリマー系では各組成比による注入性の差異はほとんど認められなく、モノマーに比べても大差ない。このことはポリエステル-スチレン溶液の場合⁶⁾にも認められ、シナノキのような注入性の良好な樹種では注入液の粘度、分子量などが多少増加しても注入性にあまり変化ないことを示すものであるが、しかし実際の注入操作にあたっては作業性などから考えて粘度の増加は好ましいものではなく、本実験の場合にもプレポリマー含有率は50%程度が限度であると思われる。



A: 吸湿用

B: 吸水用

第2図 吸湿、吸水用試験片の採取位置

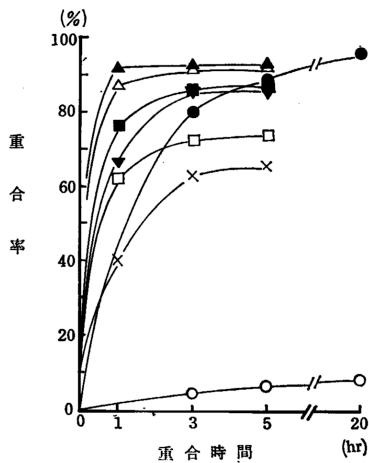
第1表 処理条件と注入率

注 入 液 プレポリマー：モノマー：アセトン	BPO 濃 度 (%)	温 度 (°C)	時 間 (hr)	** 記号	* 注入率 (%)
0 : 10 : 0	0.3	50	3, 5, 20	○	135
		70		●	
5 : 5 : 0	0.1	50	1, 3, 5	△	133
		70		▲	
3 : 7 : 0	0.1	70	◇	▼	134
5 : 4 : 1	0.1	50	◇	□	130
		70		■	
3 : 6 : 1	0.1	70	◇	×	134

* 絶乾木材重量に対する注入液量の重量%
** 記号は、第3図および第5図～第9図に適用

3.2 重合性

各処理条件による重合率を第3図に示した。モノマー単独の場合の20時間における重合率をみると、50では10%以下と低く、この温度でのBPOの分解が起り難いことを示しているが、70では96%とほぼ重合の完結まで達した。これに対してプレポリマー系で



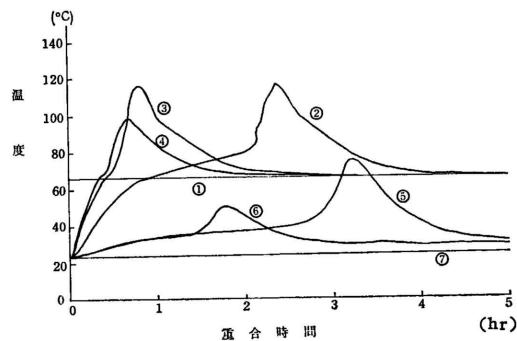
第3図 各注入液による重合率

は重合の促進が著しく大きい。しかし、注入液の組成比により重合率にかなりの相違がみられ、プレポリマー：モノマー：アセトン比で5：5：0の場合が最も高く、1時間ですでに90%前後に達し、3：6：1の場合が最も低く、5時間で62%であった。全体的にみてプレポリマー含有比が大きいほど重合率は高く、

50 と70 との差が縮小する傾向にあり、アセトン添加系では明らかに重合率の低下が認められた。また、プレポリマー系では温度50 においてもモノマーに比べてはるかに高い重合率を示したが、これはプレポリマーに重合促進剤としてアミン類が少量含まれていることに基因するものであろう。

3.3 重合による材内発熱

重合時の材内温度の経時曲線を第4図に示した。これによると、発熱ピーク温度はプレポリマー系がモノマー単独の場合より



第4図 重合時の材内発熱温度

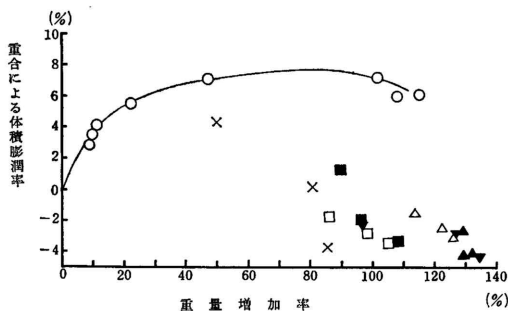
- ① オープン温度
- ② MMAモノマー (70°C)
- ③ 105A : MMAモノマー=3 : 7 (70°C)
- ④ 105A : MMAモノマー=5 : 5 (70°C)
- ⑤ 105A : MMAモノマー=3 : 7 (50°C)
- ⑥ 105A : MMAモノマー=5 : 5 (50°C)
- ⑦ 室温

も低く、プレポリマー：モノマー比で 0：10， 3：7， 5：5の順に低くなり、ピークの出現時間も同様な順序で長くなっている。これはプレポリマー系ではモノマー含有率が低いことに基づいており、プレポリマー含有比が大きくなればそれだけ重合に要する熱量が小さくてすむことによるものである。図中のは室温(25)で重合をおこなった場合であるが、この場合も上述したと同様な傾向を示した。また、室温でも比較的短い時間にピークを示しているので、プレポリマーによる常温での材内重合は十分可能

性があると言える。

3.4 重合による膨潤

第5図は重合による体積膨潤率と重量増加率の関係を示したものである。モノマーの場合、体積膨潤率は既報^{5),7)}でもみられたように重量増加率の増加にともなって増大するが、重量増加率がさらに増すと減少を示し、特定の重量増加域に膨潤の鈍い極大が出現する。この現象は既報⁵⁾でも考察したが、モノマーによ

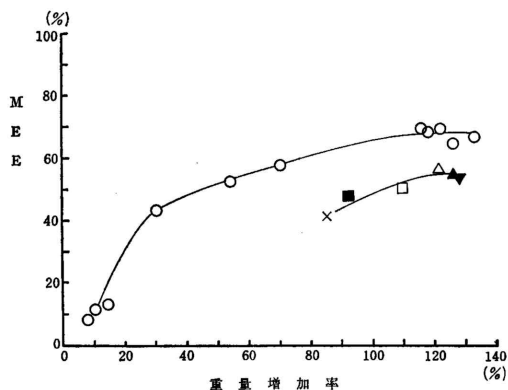


第5図 重合による体積膨潤と重量増加率の関係

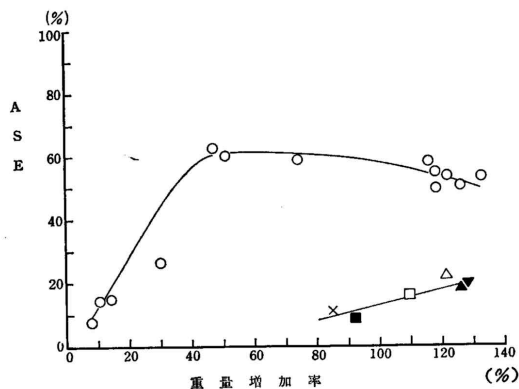
る材膨潤と重合にともなうポリマー収縮が相ついで生起するためと考えられ、電子線照射重合の場合⁷⁾にも認められている。これに対してプレポリマー系ではアセトンを添加した系で一部膨潤を示すものもあるが、大部分は1~4%の収縮がみられ、重量増加率が増加するほど収縮は大きくなる傾向が認められた。これはプレポリマー系ではモノマー含有率が低いことにより熱モノマーによる材膨潤の効果が小さく、重合によるポリマー収縮の作用がより大きいことによるものと説明される。重合による材の膨潤は後述のように処理材の寸度安定性と深い関連を示すが、注入液の組成比、重合速度の調節などにより、収縮を最小限にとどめる必要があると考えられ、常温における重合とともに今後検討を要しよう。

3.5 処理材の吸湿, 吸水性

第6図にMEEと重量増加率の関係を示した。MEEは無処理材の吸湿率に対する処理材吸湿率の減少率であるが、モノマーの場合重量増加率に対して初め急激に増加し、次第に緩慢な増加となって約70%に達するが、プレポリマー系ではそれよりも約20%低い曲線が



第6図 MEEと重量増加率の関係

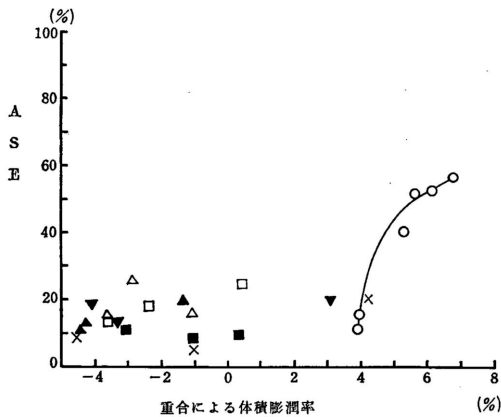


第7図 ASE (吸湿)と重量増加率の関係

得られた。

吸湿によるASEは第7図に示したように、モノマーで重量増加率40~70%間に極大が認められたが、このASEの極大現象は既報⁷⁾の電子線照射法によるMMA重合単板の結果および線法によるロプロリーパイン-MMA系、イエローポブラーMMA系でのLoosの結果⁸⁾にも認められている。一方プレポリマーの場合ASEは極端に低く、重量増加率120%近辺でモノマーの約1/3であった。重合による膨潤とASEの関係は第8図からも明らかのように、モノマーでは膨潤の増加にともなってASEは増大し、プレポリマー系でも膨潤側に近づくにつれて僅かずつASEの増大傾向を認め得た。

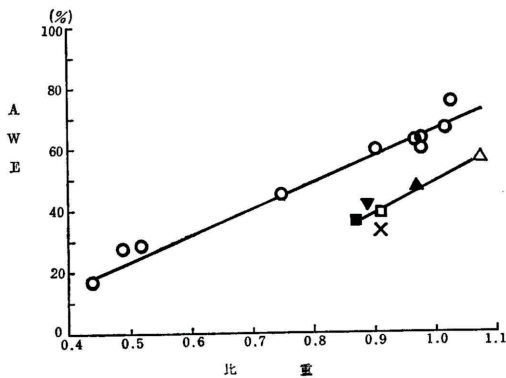
これらの吸湿挙動から重合による材膨潤すなわちバルキング量は吸湿性とくにASEと密接に関連している



第 8 図 重合による体積膨潤と A S E の関係

ことがわかるが、このバルキング量はポリマー充填量（重量増加量）とともに吸湿性に対する支配因子と考えられる。すなわち、モノマーでは膨潤が大きいためバルキング効果によってASEも高いが、プレポリマーの場合は膨潤がないのでその効果が得られなく、ASEは専らポリマー充填量に依存しなければならず値も低いと考えることができる。しかるにWPC処理における吸湿に対する寸度安定化は主にバルキング効果とポリマー充填にともなう減湿効果の相乗作用によってもたらされるものと推察され、古野ら⁹⁾も同様な見解を得ている。

第9図にはAWEと試片比重の関係を示した。AWEは比重を加味した処理材の吸水率の減少率であるが、比重の増加とともに直線的に増大し、プレポリマー系



第 9 図 A W E と比重の関係

ではMEEの場合と同様に20%程度低いプロットが得られた。プレポリマー処理材のAWEの低い理由としては、同じ比重ではポリマー含有率がモノマー処理材に比べて低いこと、プレポリマーの木質との親和性がモノマーよりも小さいこと、前述のように重合によるバルキング効果がないことなどがあげられる。吸水によるASEは図示しなかったが、プレポリマー系ではすべてがマイナスの値を示した。モノマーの場合は吸湿ASEよりも若干低い値をとるが、重量増加率に対してやはり極大現象を示し、中間ポリマー量でASEが最も高かった。これらの吸水特性から、吸水ASEに寄与する因子としては、吸湿ASEの場合のバルキングおよび

ポリマー充填による効果のほか、処理材中の内部応力が関与しているものと予想される。つまり、木材は処理中にモノマーにより一旦膨潤を起し、ついで重合にともなうポリマー収縮によって収縮するが、プレポリマー系では重合が急激に進み、それにつれて材もおそらく急激に収縮を起すために収縮応力が材内に残存しやすいものと考えられる。この収縮応力は吸水とともに緩和されていくが、吸水の場合は吸湿の場合よりも木材の膨潤が大きいので、木材とポリマーの間にギャップが生じやすく、吸水による体積増加がより大きくなるためにプレポリマー系では吸水ASEが極端に低下するものと考えられる。

4. 総括

以上の実験結果を次のように総括する。

- 1) プレポリマーをモノマーに混入して用いた場合、重合性が著しく高まり、短時間で重合が進行する。
- 2) 重合による発熱温度はプレポリマー含有比を大きくすれば低く、ピークの出現も早くなる。
- 3) プレポリマーによる重合時の膨潤はみられなく、かえって1~4%の収縮を示す。
- 4) MEEおよびAWEはモノマーの場合に比べてともに20%ほど低く、吸湿ASEも1/3程度と低い。
- 5) 重合による材膨潤（バルキング量）は吸湿、吸水性と密接な関連があり、とくに吸湿ASEに大きく寄

与する。吸湿と吸水挙動は多少異なっており、耐湿性は主としてバルキング量とポリマー充填量の相乗効果によってもたらされると推察されるが、耐水性はポリマー充填量に大きく依存し、吸水ASEにあってはこのほかに処理材の内部応力(収縮応力)と木質、ポリマー間の親和性などが関与すると考えられる。

6) 1), 2)および3)はプレポリマー処理の利点であると考えられる。

7) しかし、寸度安定性が低いので、プレポリマーによる処理は寸度安定性よりもむしろ主に美観とか機械的性質を要求する用途、例えば工業材料、レジャー用材、民芸品などへ向けるようにすべきものと言える。

8) さらに、本実験に用いたプレポリマーは注型成形に用いられるものであるが、木材への注入に適した

新たなタイプのプレポリマーの開発が望まれよう。

文 献

- 1) 種田健造, 川上英夫: 北林産試月報, 木材の研究と普及, 昭和45年6月号, (1970)
- 2) 種田健造, 川上英夫: 北林産試月報, 木材の研究と普及, 昭和45年10月号, (1970)
- 3) J.F. Siau: Wood, Science, 1, (4) 250 (1969)
- 4) 種田健造, 長谷川勇: 北林産試月報, 木材の研究と普及, 昭和45年7月号, 15 (1970)
- 5) 種田健造, 長谷川勇: 北林産試月報, 木材の研究と普及, 昭和44年12月号, 11 (1969)
- 6) 川上英夫, 種田健造: 未発表
- 7) 種田健造, 川上英夫, 長谷川勇: 第21回日本木材学会大会研究発表要旨, 89 (1971)
- 8) W.E. Loos: Wood Science and Technology, 2, 308 (1968)
- 9) 古野毅, 後藤輝男, 往西弘次: 島根大学農学部研究報告, 3, 69 (1969)

—林産化学部 木材化学科—

(原稿受理 46.11.25)

一用 語 解 説—

WPCの製造に用いられるモノマーと重合開始剤ならびに処理材の吸湿, 吸水に対する処理効果を表わすASE, MEEおよびAWEなどについて簡単に解説する。

1. ビニル系モノマーについて

ビニル系モノマーは次のように大別され、側鎖Rの種類によって、膨大な数のモノマーがある。

- (1) モノビニル系化合物 $CH_2=CH \cdot R$
- (2) ジビニル系化合物 $CH_2=CR \cdot CH=CH_2$
- (3) ビニリデン系化合物 $CH_2=CR_2$

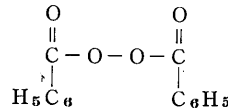
WPCの製造に用いられるモノマーは、ほとんどが(1)に属し、その代表例を次に示す。

- (a) スチレン Styrene (St)
 $CH_2=CH \cdot C_6H_5$
- (b) 酢酸ビニル Vinyl acetate (VAc)
 $CH_2=CH \cdot OCOCH_3$
- (c) アクリロニトリル Acrylonitrile (AN)
 $CH_2=CH \cdot CN$
- (d) アクリル酸エステル $CH_2=CH \cdot COOR$
例えば, $R=CH_3$ でアクリル酸メチル Methyl acrylate (MA)
- (e) メタクリル酸エステル $CH_2=C(CH_3) \cdot COOR$
例えば, $R=CH_3$ でメタクリル酸メチル Methyl methacrylate (MMA)

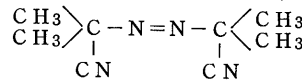
2. 重合開始剤について

触媒重合における重合開始剤としては、熱あるいは光で分解するような物質が用いられる。最も一般的なものを示すと、

- (a) 油溶性のもの
・過酸化ベンゾイル Benzoyl peroxide (BPO)



- ・ α, α' アゾビスイソブチロニトリル
- α, α' Azobis-iso-butyronitrile (AIBN)



(b) 水溶性のもの

- ・過硫酸カリウム Potassium persulfate (PPS)
 $K_2S_2O_8$
- ・過硫酸アンモニウム Ammonium persulfate (APS) $(NH_4)_2S_2O_8$
- ・過酸化水素 Hydrogen peroxide (HPO)
 H_2O_2 などである。

3. 吸湿, 吸水性を表わす特性値について

素材に対して何らかの物理的, 化学的処理をほどこし、処理材の無処理材に対する吸湿(水)による寸度変化の減少する度合を表わす場合に ASE がしばしば用いられる。ある基準(例えば絶乾状態)から吸(脱)湿(水)させたときの寸度変化が全く起らない場合、ASEは100%, 無処理材に対して3割しか変化しなければ70%, 無処理材と同じ変化であれば0%である。

これと全く同様な概念をあてはめて、吸(脱)湿による重量変化(吸湿率の変化)の減少度合を表わすのが MEE である。また、吸水の場合には、材内の空隙率の大小により飽和状態での吸水率の絶対値が変わるので、材料の比重を加味して吸水率の減少度合を表わすのが現実的である。これを本報では AWE と仮称した。MEE, AWEともに、数値の大きいほど吸湿および吸水に対する重量変化率の小さいことを示している。